

**CHEMICAL COPPER PLATING SOLUTION AND FORMATION OF COPPER PLATED FILM USING THE SAME**

**Patent number:** JP8199369  
**Publication date:** 1996-08-06  
**Inventor:** KONDO KOJI; ISHIKAWA FUTOSHI; MURAKAWA KATSUHIKO; NOMOTO KAORU; ISHIDA NOBUMASA; ISHIKAWA JUNJI  
**Applicant:** NIPPON DENSO CO  
**Classification:**  
**- international:** C23C18/40; H05K3/18; C23C18/31; H05K3/18; (IPC1-7): H05K3/18; C23C18/40  
**- european:**  
**Application number:** JP19930214480 19930830  
**Priority number(s):** JP19930214480 19930830; JP19860262619 19861106; JP19860308779 19861226

**Report a data error here**

**Abstract of JP8199369**

**PURPOSE:** To drastically improve the deposition rate of chemical copper plating. **CONSTITUTION:** In a chemical copper plating solution containing copper ion, a copper ion complexing agent, a reducing agent and a pH adjuster, tri- isopropanol amine or its salt is contained as the complexing agent and an accelerating agent in a quantity sufficient to substantially improve a copper deposition rate when compared with the case the content of the accelerating agent is enough to complex a copper ion lent is insufficient to exhibit function as an accelerating agent. Copper plating is executed with the chemical copper solution. Generally tri-isopropanol amine or its salt is contained in the quantity >1.2 times, particularly 1.5-3 times of copper ion by molar ratio.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199369

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/40				
// H 0 5 K 3/18		F 7511-4E		

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平5-214480	(71) 出願人	000004260
(62) 分割の表示	特願昭62-273493の分割		日本電装株式会社
(22) 出願日	昭和62年(1987)10月30日		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(31) 優先権主張番号	特願昭61-262619	(72) 発明者	近藤 宏司
(32) 優先日	昭61(1986)11月6日		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(72) 発明者	石川 太志
(31) 優先権主張番号	特願昭61-308779		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
(32) 優先日	昭61(1986)12月26日	(72) 発明者	邑川 克彦
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 宇井 正一 (外4名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学銅めっき液及びそれを用いた銅めっき皮膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 化学銅めっきの析出速度を飛躍的に向上させる。

【構成】 銅イオン、銅イオン錯化剤、還元剤及びpH調整剤を含む化学銅めっき液において、トリイソプロパノールアミン又はその塩を錯化剤かつ加速剤として含み、該トリイソプロパノールアミン又はその塩を、銅イオンを錯化するには十分であるが加速剤として機能するほどには多量に存在しない場合の銅の析出速度と比べて実質的に向上した銅の析出速度を与える量で含む。また、この化学銅めっき液を用いて銅めっきする。一般的には、トリイソプロパノールアミン又はその塩を銅イオンに対してモル比で1.2倍以上、特に1.5～3倍の量で含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅イオン、銅イオン錯化剤、還元剤及びpH調整剤を含む化学銅めっき液において、トリイソプロパノールアミン又はその塩を錯化剤かつ加速剤として含み、該トリイソプロパノールアミン又はその塩を、銅イオンを錯化するには十分であるが加速剤として機能するほどには多量に存在しない場合の銅の析出速度と比べて実質的に向上した銅の析出速度を与える量で含むことを特徴とする化学銅めっき液。

【請求項2】 トリイソプロパノールアミン又はその塩を銅イオンに対してモル比で1.2倍以上30倍以下の量で含む特許請求の範囲第1項記載の化学銅めっき液。

【請求項3】 トリイソプロパノールアミン又はその塩を銅イオンに対してモル比で1.3倍以上20倍以下の量で含む特許請求の範囲第2項記載の化学銅めっき液。

【請求項4】 トリイソプロパノールアミン又はその塩の液中に存在する絶対量は0.006M以上2.4M以下である特許請求の範囲第1項記載の化学銅めっき液。

【請求項5】 トリイソプロパノールアミン又はその塩の液中に存在する絶対量は0.72M以上0.18Mである特許請求の範囲第4項記載の化学銅めっき液。

【請求項6】 銅イオン、銅イオン錯化剤、還元剤及びpH調整剤を含んでなり、トリエタノールアミン又はその塩を錯化剤かつ加速剤として含む化学銅めっき液に、銅析出に感受性のある被めっき材を浸漬して被めっき材表面に、該トリイソプロパノールアミン又はその塩が銅イオンを錯化するには十分であるが加速剤として機能するほどには多量に存在しない場合の銅の析出速度と比べて実質的に向上した析出速度で銅を析出させることを特徴とする銅めっき皮膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は化学銅めっき液及びそれを用いた銅めっき皮膜の形成方法に係り、より詳しくはプリント配線板の導体回路やセラミック基板上の導体回路あるいは電磁波シールド材に用いる銅皮膜等のあらゆる銅皮膜を得るための化学銅めっき液及びそれを用いて銅めっき皮膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 従来、金属銅を化学的に析出させる化学銅めっき液として、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、あるいはロッシェル塩を銅イオンの錯化剤として用いた浴が広く知られている。特に、銅塩として硫酸銅、還元剤としてホルムアルデヒドを用いた浴は最も一般的に用いられている。これらの化学銅めっき液を利用する場合、析出速度が遅い等の欠点を有している。近年、例えばプリント基板のコストダウン化の為に、高速化学銅めっき液を求める声が多く、それに応じる為加速剤を用いた浴(特開昭60-159173号公報)や還元剤に活性剤を添加した浴(特

開昭55-76054号公報)等が提出されているが、未だ不十分であり、更なる高速浴の開発が望まれている。

【0003】 特開昭60-70183号公報は、化学銅めっき液に安定剤としての金属シアノ錯体と共に金属シアノ錯体の金属を錯化する錯化剤を添加することによって、化学銅めっき皮膜を安定して得る化学銅めっき方法を開示し、その金属シアノ錯体の金属を錯化する錯化剤としてアルカノールアミンを用いている。しかしながら、この方法では銅イオンを錯化する錯化剤がアルカノールアミンとは別に添加されており、またアルカノールアミンの加速剤としての作用についての記載は全く見られない。

【0004】 特開昭59-143058号公報は、化学銅めっき液にトリエタノールアミンを含む化学銅めっき液は安価な薬品で調整しても高いめっき効率を与えることを教示する。しかしながら、この化学銅めっき液も銅イオンを錯化する錯化剤がトリエタノールアミンとは別に添加されており、またトリエタノールアミンの加速剤としての作用についての記載がないのみならず、トリエタノールアミンの添加量を0.01~0.5g/lより増加するとめっき液の分解を認め、銅のめっき効率が低下したと記載している。

【0005】 特開昭60-218479号及び同60-218480号公報は、アルカリ可溶性無機ケイ素化合物とめっき液の安定化に効果のある無機及び有機化合物とを添加した化学銅めっき液は物性の優れた銅皮膜を与えることを教示しているが、銅イオンの錯化剤としては $>N-C-C-N<$ を骨格とする構造を有するものが好適であり、トリエタノールアミンは問題があると記載している。

【0006】 化学銅めっき液の錯イオン錯化剤としてトリアルカノールアミンを例示している文献はいくつかある(例えば、特開昭55-65355号、同59-25965号及び同60-245783号公報など)。しかしながら、これらはいずれも単に銅イオンの錯化剤としてトリアルカノールアミンを用いることを一般的に記載するのみで、過剰のトリアルカノールアミンが錯化剤かつ加速剤としても作用することについては全々記載も示唆もされていないし、トリアルカノールモノアミンを錯化剤として用いた実施例さえ含まれていない。

【0007】 「無電解メッキおよびブラスタック上へのメッキ」(メッキ技術資料集(2)1973)はトリアルカノールアミンを錯化剤として用いた化学銅めっき液に関するめづらしい実際の実験報告について述べている。しかしながら、この文献によると約1.5 $\mu m/Hr$ という低い銅の析出速度が報告されているのみである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段および作用】 本発明は、上記問題点を解決する為に、銅塩、銅イオン錯化剤、還元

剤、pH調整剤を含有する化学銅めっき液において、銅イオン錯化剤かつ加速剤としてトリアルカノールモノアミンを用いる化学銅めっき液を提供するものである。従来、化学銅めっき液に実際に用いられている錯化剤としては、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、ロッシェル塩があげられ研究対象として、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンやニトリロ三酢酸等がある。それらの錯化剤を用いた化学銅めっき析出速度は、大変おそく、通常1~2  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ である。これは、物性向上の為に添加剤を用いるので速度が落ちるのであるが、添加剤を用いない基本浴（銅塩、錯化剤、還元剤、pH調整剤、のみの浴）においてもせいぜい10  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 程度である。最近の報告で、最も速いめっき液は錯化剤としてN, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンを用い、かつ、活性剤を用いためっき液により72  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ が報告されている（特開昭59-25965号公報）。しかしながら、このめっき液についても使用できる速度は2~5  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ であると報告されている（特開昭60-159173号公報）。

【0009】我々は、種々の錯化剤を用いて研究を進めた結果、錯化剤としてモノアミン型のトリアルカノールアミン、特にトリエタノールアミンを用い、かつそれを加速剤としても機能されることにより100  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上の高速化学銅めっきが可能であり、物性向上の為に添加剤を添加した場合でも30~120  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ という極めて高速でしかも物性のよい銅皮膜が形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0010】トリアルカノールモノアミンを錯化剤として実際に用いた化学銅めっき液に関する報告は殆んどない。唯一の学術文献では、トリエタノールアミンを錯化剤として用いpH13.0という高pHにおける析出速度が約1.5  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ という否定的な結果となっている。

（前出メッキ技術資料集（2）参照）。この文献による結果は、我々のデータを全く否定するものであるが、それはこの文献ではデータをとる範囲（特に温度、pH、O<sub>2</sub>濃度etc）が狭すぎた為と考えられる。

【0011】我々の実験結果によると、トリエタノールアミンを、銅イオン濃度の1.2倍より多く用いた時に、異常な高速反応が起こることがわかっている。これは、通常の錯化剤の概念をくつ返すものであり、加速剤としても機能していると考えるとわかりやすい。すなわち、通常、錯化剤は銅イオンがアルカリ条件下で沈殿しないように銅イオンに配位し、溶解させるものである。Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>というめっき還元反応の為に、じやまな存在であった。つまり、銅が析出する為には錯イオンを形成している配位結合を解き、銅が配位子から離れなければならない。錯化剤は、普通析出を妨害すると考えられている。また、Cu<sup>2+</sup>+L=Cu<sup>2+</sup>-L（式中、Lが配位子）という錯イオン形成の平衡反応があり、C

u<sup>2+</sup>-L（錯イオン）よりCu<sup>2+</sup>（フリーイオン）の方が反応性が高いと考えられる為、L（錯化剤）をなるべく少くして（足らないと浴が分解したり、Cu(OH)<sub>2</sub>が沈殿したりする）析出速度を落とさない成分設計がなされてきた。従って、通常考えられている錯化剤の量は、経済的理由もあって、Cu<sup>2+</sup>濃度の0.8~1.5倍であった。

【0012】我々は、従来の考え方にとらわれずに研究した結果、トリアルカノールモノアミンを過剰に用いて加速剤としても機能できる状態にした時にのみ、高速めっきが実現されることを発見した。我々は別の特許出願に開示したとおり（特願昭61-269806号、特願昭61-152620号、特願昭62-154309号、及び昭和62年10月21日出願の特許願「化学銅めっき液」）、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンと、トリアルカールアミンが高速化に役立つことを知っている。それらの物質は、電子リッチであったり、電子供与性を有したりしていた。今回我々は、そのような作用を錯化剤に導入したら高速化が更に進むのではないだろうかという考えで研究を進めた結果、前回までの知見では考えられないような高速化学銅めっきを開発できた。

【0013】前回のトリアルカールアミンによる高速化の報告では、アルカールアミンのうち、トリアルカールアミンのみが高速化に役立つことを報告した。そして、アミノ基を2つ持つジアミン系は、高速化は示さずかえって減速作用を示すことがわかった。この理由は、不明だが、界面での吸着性や電子供与性あるいは化学反応性などをすべて考慮しなければならないと考えられる。

【0014】今回の研究では、前回での経験を生かしてアミノ基を1つしか持たない、トリアルカールアミンのうち銅イオン（Cu<sup>2+</sup>）を錯化することの出来るトリアルカノールモノアミンについて追及した結果、単なる電子供与性だけでは説明できない程の、高速化学銅めっきが実現できることを発見した。そして、その効果は手に入れることのできるトリアルカノールモノアミンつまりトリエタノールアミンとトリイソプロパノールアミンの両方で確認でき、かつ添加量に速度が大きく影響されることがわかった。また、アミノ基が1つで銅イオンを錯化できる物質には他にニトリロ三酢酸があるが、単なる水酸基でなく、カルボキシル基（ケトン基を有する）である為か高速反応は実現できなかった。従って、一連の高速反応は、トリアルカノールモノアミンを錯化剤として用いかつ、加速剤としても機能させた場合のみと考えられる。

【0015】トリアルカノールモノアミンの代表的化合物であるトリエタノールアミンを錯化剤として用い、めっき処理をした結果を図1に示す。錯化剤と銅塩とのモル比が2~5において特に顕著な高速めっきが起こっている。60℃において、フェロシアン化カリウム、2,2'-ビピリジルという代表的添加剤を使用した場合

の、めっき速度としては、 $100 \mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上という値は異常に高いことに注目すべきである。

【0016】次に入手しやすいトリアルカノールモノアミンはトリイソプロパノールアミンである。その添加量と速度との関係を図2に示す。トリエタノールアミンの場合に比べ最高で $50 \mu\text{m}/\text{Hr}$ 程度というのは効果が小さいが、従来浴(EDTAを錯化剤として用いた浴)に比べると30倍程の高速化学銅めっきと言える。特に高速反応が実現できる範囲は、トリエタノールアミンより少い1.5~3の〔錯化剤〕/〔 $\text{Cu}^{2+}$ 〕比の範囲であった。

【0017】ちなみに比較例として、他に一般的に使用される錯化剤のうち、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、またトリエタノールアミンのジアミン構造を持つN, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、またアミノ基が1つしかないがアルコール類ではないニトリロ三酢酸について同様の効果を全く同様の条件で測定した結果を図3に示す。すべての場合において析出速度は $10 \mu\text{m}/\text{Hr}$ 以下であり、錯化剤使用量による変化がない点等が、トリアルカノールアミンの場合とは大きく異なる。このことより、トリアルカノールモノアミンは錯化剤としてと同時に、何らかの加速剤としても機能していると認められる。

【0018】以上の事実は、現在まで全く報告されたことのない新事実であり、次の点が大変興味深い点である。

① 錯化剤/ $\text{Cu}^{2+}$ のモル比が通常で使用される0.8~1.2、さらには1.5あるいは2より大きい場合に特に顕著に現われる。

② トリアルカノールモノアミン構造では現われるが、アミノ基が2つ結合した形ジアミン系ではまったく現われない。

【0019】③ アミノ基に結合する有機基が、水酸基を有する場合のみ現われ、カルボキシル基(ケトン基)では現われない。

④ 通常の酸化還元反応からは考えられない程の高速反応である。こうして、本発明によれば、銅イオン、銅イオン錯化剤、還元剤及びpH調整剤を含む化学銅めっき液において、少なくとも主たる錯化剤として他の錯化剤を含まずに、トリアルカノールモノアミン又はその塩を錯化剤かつ加速剤として含み、該トリアルカノールモノアミン又はその塩を、銅イオンを錯化するには十分であるが加速剤として機能するほどには多量に存在しない場合の銅の析出速度と比べて実質的に向上した銅の析出速度を与える量で含むことを特徴とする化学銅めっき液が提供される。

【0020】また、同様に、本発明によれば、銅イオン、錯化剤、還元剤及びpH調整剤を含んで成り、トリア

ルカノールモノアミン又はその塩を錯化剤かつ加速剤として含む化学銅めっき液に、銅析出に感受性のある被めっき材を浸漬して被めっき材表面に、該トリアルカノールモノアミン又はその塩が銅イオンを錯化するには十分であるが加速剤として機能するほどには多量に存在しない場合の銅の析出速度と比べて実質的に向上した析出速度で銅を析出させることを特徴とする銅めっき皮膜の形成方法が、提供される。

【0021】銅塩としては、銅イオンを提供するものなら特に限定されない。例えば硫酸銅( $\text{CuSO}_4$ )、塩化銅( $\text{CuCl}_2$ )、硝酸銅( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、水酸化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )、酸化銅( $\text{CuO}$ )、塩化第1銅( $\text{CuCl}$ )等がある。浴中に存在する銅イオンの量は一般に0.005M~0.1M、好ましくは0.01M~0.07Mである。代表的な $\text{Cu}^{2+}$ 濃度に対する析出速度変化を図7に示した。浴条件によっても変化するが、従来浴以上の高速性を得る為には0.005M以上必要であり、安定性、経済性より一般に0.1M以下が好ましい。

【0022】還元剤としては銅イオンを金属銅に還元できるものならば特に限定されないが、ホルムアルデヒド及びその誘導体、並びにバラホルムアルデヒドのような重合体、あるいはその誘導体や前駆体が好適である。還元剤の量はホルムアルデヒドに換算して0.05M以上、好ましくは0.05M~0.3Mの範囲内である。ホルムアルデヒド量に対する析出速度変化は、図8に示した。従来浴以上の高速性の為には0.05M以上必要であり、浴の安定性、経済性の為には0.3M以下が好ましいことがわかる。

【0023】pH調整剤は、pHを変化させるものなら特に限定されない。例えば、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$ 、等がある。浴のpHは一般に12.0~13.4(25℃)、望ましくは12.4~13.0(25℃)の範囲内である。pHと析出速度の関係は図6に示した。本浴はpH依存性が高く、高速性を実現する為にはpH12.4~13.0が好ましく、13以上では安定性がわるくなる。

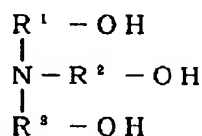
【0024】なお、本発明の化学めっき液には、上記の成分のほか、安定剤その他の一般に用いられる添加剤を含むことができる。浴を安定化する為の安定剤あるいは皮膜物性を向上させる為の各種添加剤も特に限定されない。このような添加剤を用いてもトリアルカノールモノアミンを大量に添加する効果は変わらない。本発明では銅イオン錯化剤兼加速剤としてトリアルカノールモノアミン(以下その塩を含めていう。)を添加する。トリアルカノールモノアミンを銅イオンの錯化剤としてのみならず、加速剤として作用せしめるためには、トリアルカノールモノアミンの添加量を銅イオンのモル比で1.2倍以上添加する必要がある。好適な添加量はトリアルカノールモノアミンの種類にもよるが、トリエタノールア

ミンの場合、銅イオンの1.2倍以上(モル比)、特に1.3倍以上になると、銅の析出速度が増加するが、反応の開始が不安定なので、2倍あるいは3倍さらには5倍以上のトリエタノールアミンを用いることが反応開始の安定性の点で特に望ましい。しかしながら、銅イオンの1.2倍から1.5倍のモル数の範囲では反応の開始が不安定であっても、一旦反応が開始したときには、その析出速度は、銅イオンに対してほぼ等モルの場合の析出速度と比べて著しく増大する(このことは従来知られていなかった)。トリエタノールアミンの添加量の上限は一般に30倍以下、好ましくは20倍以下である。トリイソプロパノールアミンの場合、モル比で銅イオンの1.2倍以上、特に1.5~3倍で銅の析出速度が増加する。また、浴中に存在するトリアルカノールモノアミンの絶対量は0.006~2.4M、特に0.012~1.6Mの範囲内であることが望ましい。これはCu<sup>2+</sup>濃度変化(図7)と、TEA量変化(図1)より結論づけられ、これだけ存在すれば他の成分濃度に依存しないとも言える。なお、用いるトリアルカノールモノアミンは1種類である必要はなく、混合物、例えばトリエタノールアミンとトリイソプロパノールアミンの混合物でもよい。

【0025】本発明で用いるトリアルカノールモノアミンとは下記式で表わされるモノアミンをいう。

【0026】

【化1】



【0027】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、アルキレン基、主骨格中に酸素あるいはフェニレン基を含んでもよい飽和炭化水素基、又はこれらのハロゲン原子もしくは水素基置換誘導体を表わす。)

例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメタノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。

【0028】また、トリアルカノールモノアミンの塩とは塩酸トリエタノールアミン、トリエタノールアミンリン酸塩等が挙げられる。本発明のめっき液あるいはめっき方法で加速されるめっき速度は、従来、実際には銅イオンの錯化剤として用いられていないが、用いられたとすれば比較的速い析出速度を与えるトリアルカノールモノアミン又はその塩を単に錯化剤として作用せしめた場合と比べて、10倍以上、さらには50倍以上の析出速度が可能である。このような析出速度の向上は銅皮膜の物性膜のために添加されるフェロシアン化カリウムや2,2'-ビピリジルのような添加剤の添加の有無にかかわらず達成される。こうして、上記のような添加剤

を含まない基本浴でも100μm/Hr以上、特に160μm/Hr以上の析出速度、添加剤を含む浴でも30μm/Hr以上、特に120μm/Hr以上の析出速度を実現することが可能である。これらの析出速度は従来の典型的な高速めっき浴であるN、N、N'、N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン浴の場合(10μm/Hr)と比べても3倍以上、さらには12倍以上の析出速度である。

【0029】本発明の化学銅めっき液によるめっき処理は、従来通りいかなる工程で処理してもかまわない。一般的には、ガラスエポキシ、紙フェノールなどの基材を前処理(洗浄、化学的粗化)し、触媒化(通常、パラジウムを付着させる)して銅析出に感受性を持たせた後、その基材をめっき液中に浸漬し、めっきする。本発明の化学銅めっき液の使用浴温度は常温から80℃の範囲内、特に常温から70℃の範囲内が好ましい。浴温と析出速度との関係を図14に示した。常温(30℃以下)でも十分高速なめっきが可能であり、80℃を越えると浴の安定性が悪くなる。

【0030】また、浴中の酸素濃度によって銅の析出速度は大きく変わり、0.5~5.4ppmの範囲内の溶存酸素濃度が必要であり、1.5~4.0ppmの範囲内が望ましい。O<sub>2</sub>濃度に対する析出速度の関係は図11に示したとおりであり、O<sub>2</sub>濃度が低い場合速度も低下するが安定性も低下する為、0.5ppm以上好ましくは1.5ppm以上必要である。上限は、O<sub>2</sub>ポンプの必要性から経済的理由による。

【0031】

【実施例】

30 (1) トリエタノールアミンの性質

主要な錯化剤のCu<sup>2+</sup>と形成する錯イオンの安定度定数を表1に示す。

【0032】

【表1】

表1 錯イオンの安定度定数

錯 化 剤	安定度定数
ロッシェル塩	15.0
EDTA*	18.8
TEA**	20.7
NTA***	12.96

\* EDTA : エチレンジアミン四酢酸

\*\* TEA : トリエタノールアミン

\*\*\* NTA : ニトリロ三酢酸

【0033】安定度定数はCu<sup>2+</sup>+L=Cu<sup>2+</sup>-L(Lは配位子を示す。)の平衡定数の対数で示され値が大きい程、Cu<sup>2+</sup>-Lという錯イオンの状態で安定に存在する。たとえばトリエタノールアミンはEDTAより安定

安定度が約2大きい、安定度定数は対数で示されているが、実際には、通常使われるEDTA-Cu<sup>2+</sup>錯体より、トリエタノールアミン-Cu<sup>2+</sup>錯体の方が大変安定である。通常、安定度定数とめっき析出速度との相関はないが、安定度定数の大きいものの方が、反応開始しにくいと言える。トリエタノールアミン浴はまさにその典型であり、触媒活性の低い部分では反応が起こりにくい。図1に示したトリエタノールアミン/Cu<sup>2+</sup>に対する析出速度の結果においても、トリエタノールアミンが少ないときすなわち $r = [\text{TEA}] / [\text{Cu}^{2+}]$ として $r = 1.2$ 以下の場合では反応が開始されにくい。 $r = 1.5$ 付近では反応が開始された場合は大変速く100  $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以上で析出するが、反応が全く開始されない場合もある。

【0034】この反応開始には、様々な浴条件が作用するが、研究を進めるうち、被めっき面の状態、つまり触媒活性や表面状態によって大きく依存することがわかった。たとえば、通常、ステンレス板にはEDTA浴でめっきがされるが、トリエタノールアミン浴ではめっきさ\*

表2 トリエタノールアミン浴の基質による経験的反応性

基 質 (触媒)	反応性 (反応開始するか否か)
ステンレス板	× ほとんど反応しない
ステンレス板+Pd触媒化	△ 触媒液によって差が出る
ガラスエポキシ板+Pd触媒化	◎ 大変よく反応する
ステンレス板+銅箔	○ ほとんど反応する

【0037】調査しためっき液は、図1において最も高速性を示しているものを使用した。データを取る場合条件を統一する為、すべてステンレス板上にPd触媒液により処理した後、50℃のEDTA浴(表3に示す)によって2分間銅めっきし、全面が薄い(0.2~0.3  $\mu\text{m}$ )銅箔で覆われたテストピースで、以下の実験を行った。そうすることで表面状態ファクターを一定にした。

【0038】つまり、普通ABS系接着剤を形成したガラスエポキシ基材(プリント板用)を化学粗化し、Pd触媒液により活性化したテストピースは最も反応開始しやすいが、化学的粗化にバラツキが出たりすると、反応速度に影響しかねない。従って、ステンレス板を用い、Pd触媒液により活性化した後、一般的なEDTA基本浴で厚さ0.2  $\mu\text{m}$ 程銅箔を形成することにより、全面触媒活性を均一にした。

【0039】この処理をせずに例えばステンレス板上にPd触媒処理のみでめっきをすると、本めっき浴では全くめっきされなかったり極度に反応速度がおそくなる等の結果となりうる為、注意が必要である。

## (2) 実験方法

3cm×7cmのステンレス板(面積約40  $\text{cm}^2$ )を脱脂等

\*れない。また、ステンレス板にはPd触媒を付けたものは活性にバラツキがあり、触媒液によって差が出る。しかしながら、ガラスエポキシ基材をエッチングしてから触媒液でPdを付けた場合はよく反応する。これらを表2にまとめる。なお、ここで用いたトリエタノールアミン浴は下記のものである。

【0035】

CuCl <sub>2</sub>	0.06M
ホルマリン*	18ml/l
TEA	0.18M
フェロシアン化カリウム	20mg/l
2, 2'-ビピリジル	10mg/l
pH (25℃)	12.8
浴温	60℃

(注)ホルマリン\*はホルムアルデヒドの37%水溶液である。

【0036】

【表2】

30 洗浄し、Pd触媒液たとえばシブレイ社のキャタボジット44により処理した。次いで、水洗後、シブレイ社のアクセレーター19で活性化処理した。以上の前処理を施したステンレス板を表3に示すEDTA浴により2分間めっきし、0.1~0.2  $\mu\text{m}$ の銅箔を形成し、水洗後、用意しためっき液500ccにて10分間めっきを施した。それから、電解式膜厚計において析出膜厚を測定し、1時間あたりの析出速度に変換した。めっき負荷は、80  $\text{cm}^2/\text{l}$ であった。なお、pH調整にはNaOHを用いた。

40 【0040】なお、めっき液は常に、エアーを吹き込むエアー攪拌を行い、機械攪拌は全く行わなかった。エアー攪拌によって、浴中酸素濃度を1.5~4ppmとした。このめっき浴は、O<sub>2</sub>濃度によって大きく影響される為、必ずエアーバブリングを行なう。

【0041】

【表3】

表3 データを取る為の銅箔形成用めっき液

成 分	濃 度
CuCl <sub>2</sub>	0.06M
EDTA	0.08M
ホルマリン	18ml/l
pH(25℃)	12.5
浴温	50℃

## 【0042】(3) 添加剤による速度減少

浴(I):

CuCl<sub>2</sub>  
TEAホルマリン  
pH(25℃)  
浴温

浴(II):

CuCl<sub>2</sub>  
TIPAホルマリン  
pH(25℃)  
浴温

いずれの場合にも、添加剤を多く用いるに従って析出速度が減少している。しかしながら、フェロシアン化カリウムを30mq/l、2, 2'-ビビリジルを20mq/lとかなり多量に添加した場合でも、トリエタノールアミン浴で50μm/Hr、トリイソプロパノールアミン浴で20μm/Hrという高速反応を示している。2種類の浴を比較すると、トリエタノールアミン浴の方が約2倍の析出速度を有し、興味深いので、以下ではトリエタノールアミンを中心に実験を行った。TEA浴の場合、添加剤を使用しない時は反応が速くなりすぎて、しっかりした皮膜が得られず、粉状になることがあるので、添加剤としてフェロシアン化カリウム20mq/l、2, 2'-ビビリジル10mq/lを常に添加して以下の一連の実験を行った。従って比較例として上げた結果もすべて同量の添加剤を含む。しかし、これは浴の安定性とは関係がない。トリエタノールアミン浴では、安定度定数より予想できる如く、大変安定であり、添加剤を用いなくても浴は常に安定である。

## 【0043】(4) 錯化剤の添加量による速度変化

本発明の主要な実験結果である。トリアルカノールモノアミンのうちトリエタノールアミンを用いた場合を図1に、トリイソプロパノールアミンを用いた場合を図2に示す。いずれの場合も下記の基本浴を用いた。

CuCl<sub>2</sub> 0.06M  
ホルマリン 18ml/l

\* 通常、化学銅めっき浴の主な添加剤は2種類ある。1つは、浴の安定剤であり、他の1つは皮膜の改質剤である。それぞれ多くの物質が報告されているが、今回は最も一般的に使用されかつ速度降下性の大きいと言われるフェロシアン化カリウムと2, 2'-ビビリジルを2水準の添加量で測定した。その結果を図4及び図5に示す。トリエタノールアミン(TEA)を錯化剤として銅イオンの3倍モル用いた下記浴(I)での結果を図4に、トリイソプロパノールアミンを錯化剤として、銅イオンの1.5倍モル用いた下記浴(II)での結果を図5に示す。

10

\*

0.06M  
0.18M([TEA]/[Cu<sup>2+</sup>]=  
3)

18ml/l  
12.8  
60℃

0.06M  
0.09M([TIPA]/[Cu<sup>2+</sup>]=  
1.5)

18ml/l  
12.8  
60℃

フェロシアン化カリウム 20mq/l  
2, 2'-ビビリジル 10mq/l  
pH(25℃) 12.8  
浴温 60℃

30 図1においてトリエタノールアミンは通常銅イオンと1:1の錯体を形成する。従って、従来の概念から考えると $r = [TEA] / [Cu^{2+}]$ は0.8~1.5で使用する。我々の研究結果によれば、 $r$ が1~1.2では極めて反応が起こりにくく、これはトリエタノールアミン-Cu<sup>2+</sup>錯体の安定性を考えると納得できるが、時々、反応することがあり、10~20μm/Hr析出する場合がある。しかしながら、通常、この $r = 1 \sim 1.2$ の範囲で実験したとすると、ほとんど反応が開始せず、不動態皮膜を形成してしまうので、トリエタノールアミンは錯化剤として使用できないという結論が導かれることになるだろう。

40

【0044】次に $r = 1.2 \sim 1.5$ の範囲では、かなり反応しやすくなり、化学エッチングしたガラスエポキシ基材にPd処理した供試体ではほとんど反応する。しかし、今回用いたステンレス-Cu箔ワークでは5回中1回反応する程度である。しかし、反応開始した場合は、50~100μm/Hrという高速めっきを実現する。

【0045】 $r = 2$ 以上の大過剰に用いた場合反応は1  
50 0.0%開始され、図1に示すとおり、100μm/Hr以



上の高速析出が可能であった。析出皮膜は、赤かっ色で無光沢な皮膜であった。 $r=5$ 以上の更に大過剰浴では反応速度は少し減少する傾向にある。これは、液の粘度上昇による物質移動妨害だけ考えられる。しかし反応開始は100%である。また、すべての場合に浴は完全に安定していた(異常析出や分解は全く見られなかった。)これらのことは安定度定数からも予想されるがトリエタノールアミン浴の特色の1つである。

【0046】トリイソプロパノールアミン(TIPA)の安定度定数は不明であるが、反応開始しないことはなかった。トリエタノールアミンよりは不安定と考えられる。浴の安定性もトリエタノールアミンと比べて劣るようであった。再び $[TIPA]/[Cu^{2+}] = r$ として、 $r=1.2$ 以下では $20\mu m/Hr$ 程度の高速性を示し、 $r=1.5$ 付近が最も高速で $50\mu m/Hr$ の析出速度を示した。しかしながら、 $r=2$ 付近から急に析出速度が減少し、 $20\sim 10\mu m/Hr$ で一定となる。析出皮膜はすべて肌色の光沢皮膜であった。TEAとTIPAを比べると、その効果は、差があるとは言え、非常によく似ている。これは、トリアルカノールモノアミンの特徴と言える。また、用いるトリアルカノールモノアミンは塩の形のもの、たとえば塩酸トリエタノールアミンを用いても同様の結果が得られた。

【0047】比較の為、他の錯化剤について同様の実験を行った。それを図3に示す。用いた錯化剤は最も一般的に使用される。エチレンジアミン四酢酸(EDTA)と、EDTAのモノアミン型(Nが1つだけ)といえるニトリロ三酢酸、またトリエタノールアミンのジアミン構造といえるN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(HEA)そして、トリイソプロパノールアミンのジアミン構造と言えるN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(HPA)等について調べた。これらの場合も基本浴はトリエタノールアミン及びトリイソプロパノールアミンの場合と同じとした。

【0048】図3より、トリアルカノールモノアミン構造以外の錯化剤では、 $r$ による高速化効果が全くなく、すべて $10\mu m/Hr$ 以下の低速析出速度しか持たないことがわかる。また、前述の如く、モノアミン型でもアルコール基ではなくカルボキシル基を持つニトリロ三酢酸では高速化されず、またアルコールアミン型でもジアミン型となるHEA、HPAでは全く高速化効果がないのは、大変興味深い。そして、これは別途開示したトリアルカノールアミンの加速効果とよく一致している。以上により、従来浴より高速性という意味で $10\mu m/Hr$ を考えると、トリアルカノールモノアミンは $[Cu^{2+}]$ のモル比で1.2倍以上30倍以下が望ましい量である。更に望ましくは1.3倍以上20倍以下で、上限は主にコスト的見地に立って考えるべきである。 $Cu^{2+}$ と錯体を形成する以外に存在するトリアルカノールモノアミンは、

おそらく反応開始を助けたり、加速剤として機能すると考えられ、その結果高速反応が達成された。

#### 【0049】(5) トリエタノールアミン浴のpH-速度変化

高速化効果の最も大きいトリエタノールアミン浴についてpHによる析出速度の変化を調べた結果を図6に示す。pHはすべて25℃で測定した。 $r=3$ 、 $r=8$ について調べた。いずれの場合にも、pH12.6~12.9付近で大きな高速化効果が認められる。これはTEA- $Cu^{2+}$ 錯体の安定性を考えると、それだけ還元剤として使用するホルマリンの活性化が必要であると考えられる。図6よりpHは、他の浴条件に依存するが、12.0以上、更には12.4~13の範囲内が適当である。

#### 【0050】(6) TEA浴における $Cu^{2+}$ 濃度-速度変化

$[TEA]/[Cu^{2+}] = r$ を3及び5と一定にして、銅塩の添加量を変化した場合の析出速度の変化を図7に示す。析出速度が銅濃度にかかなり大きく依存することが見られる。特徴としては、 $Cu^{2+}$ がかかなり低濃度になっても、かなり高速に反応が進行する点である。従来一般的に使われる $Cu^{2+}$ 濃度範囲は0.04M~0.07Mであるが、その約1/10である0.005Mにおいても $7.2\mu m/Hr$ というかなり高速な反応が実現されている。ここで $10\mu m/Hr$ 付近を高速化の境界とすると $Cu^{2+}$ は0.005M以上必要であり、その時のTEA絶対量としては $0.005 \times 1.2 = 0.006M$ 以上必要であるということになる。なお、1.2は図1における $[TEA]/[Cu^{2+}]$ のモル比を示し、本発明における下限のモル比である。望ましくは $Cu^{2+}$ が0.01M以上であり、そのときTEA=0.012M以上必要である。上限は経済性と浴の安定性を考慮して決めるが、 $[Cu^{2+}] = 0.07M$ までは全く安定であり、0.08MではpHによってピーカー底に析出することもあった。そのときのTEAの絶対量としては本発明における $[TEA]/[Cu^{2+}]$ のモル比の上限からすれば、 $0.08 \times 30 = 2.4M$ となる。

#### 【0051】(7) TEA浴におけるホルマリン濃度-速度変化

$[TEA]/[Cu^{2+}] = r$ を3及び5として、添加する還元剤(ホルマリン)の量を変化させた時の析出速度の変化を図8に示す。析出速度は銅濃度と同様に、ホルマリン濃度にもかかなり依存することが認められる。従って、析出速度は銅濃度、ホルマリン濃度によって自在にコントロールできる。

【0052】還元剤はホルムアルデヒドとその誘導体、またはその重合体や前駆体等が好ましく使用できる。モルで考えて1分子中1ヶ所が酸化されるべきホルムアルデヒド1単位であると仮定すると、その濃度は図8より0.05M以上必要であり、0.06M以上が望ましい。上限は経済性と浴の安定性から決めるべきである

が、例えば0.3Mまでの範囲内である。0.05M～0.3Mのホルムアルデヒドを3%ホルマリン水溶液に換算すると前記基本浴において4ml/l～25ml/lであるが、この範囲内における浴の安定性は問題がなかった。

#### 【0053】(8) 他の還元剤との併用

浴の安定性、経済性、実用性を考えると還元剤はホルムアルデヒド類が好ましい。しかしながら、人体に有害であったり、多量に使用すると浴の不安定化を生じる等の問題があり、使用する量はなるべく少量であることが望まれる。たとえばホルマリン量を少くして他の還元剤を併用して、速度が向上すれば都合がよい。その意味で他の還元剤として最も一般的な次亜リン酸ナトリウムを併用して実験を行った。次亜リン酸ナトリウムは、銅表面で活性がなく、従来、化学銅めっきには使用されず、使用されても活性剤としてであった(特開昭55-76054号公報)。

【0054】本発明の浴においては、次亜リン酸ナトリウムのみでは全く反応しないが、ホルマリンが併在すると還元剤として機能するようである。図9及び図10を参照。下記TEA浴及びEDTA浴においてホルマリンのみの場合とそれに次亜リン酸ナトリウムを0.1M添加した場合について、ホルマリンの濃度を変えて実験した。

#### TEA浴:

CuCl <sub>2</sub>	0.06M
TEA	0.3M (r=5)
フェロシアン化カリウム	20mg/l
2,2'-ビピリジル	10mg/l
pH(25℃)	12.8
浴温	60℃

#### EDTA浴:

CuCl <sub>2</sub>	0.06M
EDTA	0.09M
pH(25℃)	12.6
浴温	50℃

図9及び図11を参照すると、EDTA浴では次亜リン酸ナトリウムの存在はほとんど無に等しいが、TEA浴では還元剤として機能していると考えられる。これは特開昭55-76054号公報にある如く、ホルムアルデヒド反応の触媒作用とも取れるが、何らかの反応中間体に対して、次亜リン酸ナトリウムが反応しているようにも考えられる。

【0055】従って、図9の結果から次亜リン酸ナトリウムのみでは機能しないが、ホルマリンと併用することは少なくとも速度面で有効であるといえる。

#### (9) O<sub>2</sub> 濃度-速度変化

前に述べたように、本発明のめっき浴ではエアレーションが大変重要である。図11はO<sub>2</sub> 濃度を2水準に分けた時の析出速度の変化を示す。0.3ppmのO<sub>2</sub> 濃度は

500ccの液に15分N<sub>2</sub> バブルをした時であり、2.3ppmのO<sub>2</sub> 濃度は同様にしてエアバブルをした時である。同図より、TEA浴の析出速度にO<sub>2</sub> 濃度が大きく影響していることがわかる。

【0056】O<sub>2</sub> 濃度が0.3ppmより低くなると、浴の不安定化を生じる。また、O<sub>2</sub> を高濃度にするこによる問題点はないと考えられるが、O<sub>2</sub> バブルの経済性が悪いので、通常のエアーバブルで十分である。O<sub>2</sub> 濃度の範囲を考えるならば最低0.5ppm必要であり、上限はO<sub>2</sub> の飽和と言われている5.4ppmまでは問題ない。実用上、望ましくは1.5～4ppmが適当と考えられる。

#### 【0057】(10) 他の錯化剤を用いた場合のトリアルカノールアミン添加効果

以上の本発明の効果はトリアルカノールモノアミンの錯化剤としての効果と加速剤としての効果の相乗効果と考えられる。ここで他の錯化剤を用いた場合のトリアルカノールモノアミンの加速効果を見る為に錯化剤としてEDTAを用いてその中にTEAを添加した時の析出速度の変化を調べてみた。結果を図12に示す。TEAを添加しない場合は完全なEDTA浴であり1～2μm/Hrという析出速度しか持たない。TEA添加量0.01～0.2mol/lの範囲では、TEA-Cu<sup>2+</sup>錯イオンは形成されていないと考えられ、少し高速化されるがこの高速化は別の出願で開示したトリアルキルアミンの高速化と同じと考えられる。またTEA添加量が0.15M以上になると、10μm/Hr以上の高い析出速度を持つが、これは、EDTA-Cu<sup>2+</sup>=TEA-Cu<sup>2+</sup>の反応により、TEA-Cu<sup>2+</sup>錯イオンが少し形成されたためと考えられる。このことから、他の錯化剤を用いている時でも用いた錯化剤の2倍以上のTEAを用いると高速反応が起こるとも言える。

【0058】以上のことより、単なる加速剤としてのトリアルキルアミンの場合とは全く異った高速化が、トリアルカノールモノアミンの銅錯イオンを形成することにより実現されたことが明らかである。またこの高速化はトリアルカノールモノアミンの銅錯イオンに対してトリアルカノールモノアミンが加速剤として機能する時のみ実現されると言える。従って、この異常な高速反応にはCu<sup>2+</sup>とトリアルカノールモノアミンとによる銅錯イオンが存在することが必ず必要である。なおかつ加速剤として機能するトリアルカノールモノアミンが別に必要である。このような錯イオンは他の錯化剤を使用した場合においても、使用した錯化剤の約2倍以上のトリアルカノールモノアミンを用いることによって、生成された高速反応を引き起こす。

#### 【0059】(11) 銅塩の種類による影響

以上の実験ではすべて溶解しやすい塩化第2銅CuCl<sub>2</sub>を用いたが、他に一般的に使用される銅塩として硫酸銅CuSO<sub>4</sub>、硝酸銅Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>がある。それらに

ついて析出速度を調べた結果を図13に示す。ここでは基本浴で銅塩0.06M、TEA 0.18M ( $r=3$ )とした。高速化効果は銅塩の種類によらずほとんど一定していることが認められる。

#### 【0060】(12) 温度による析出速度の影響

代表的高速浴のTEA浴 ( $r=3$ 、 $\text{pH}12.8$ )について、同様の条件にて、温度による析出速度の変化を調べた結果を図14に示す。図13によると高速めっきの為に60℃が最も有利と考えられるが、たとえば30℃においても従来浴(同じ添加剤を加えた場合1 $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以下)よりはるかに高速であることが認められる。従って、本発明の浴を用いれば用途によっては常温高速化学銅めっきも容易である。ただし、高温側は、80℃を超えると副反応がかなり活発になり、浴が分解したり、濁ってきたりするので、通常最高使用温度を80℃とすることが望ましい。

【0061】従って、好適な温度範囲は図14より常温以上80℃以下であるといえる。ここで常温とは普通10℃～30℃の範囲をいう。更に望ましくは常温～70℃の範囲内である。ただし、設定温度はめっきの用途に\*

表4 析出皮膜の物性

サンプルNo 添 加 剤	1	2	3	4	5	6
フェロシアン化カリウム 30mg/l	○	○	○	○		
2, 2'-ビピリジル 20mg/l	○	○	○	○		
ポリエチレングリコール (分子量2000) 2g/l	○					
ポリエチレングリコール (分子量20000) 2g/l		○				
Fc-95 0.2g/l			○		○	
Fc-98 0.2g/l				○		○
析出速度 ( $\mu\text{m}/\text{Hr}$ )	50	45	30	35	40	45
伸 び 率 (%)	1.5	2.1	6.5	7.8	5.2	4.9

(注) Fc-95及びFc-98は3M社のアニオン界面活性剤(アルキルスルホン酸塩)の商品名である。

【0064】参考のために、図15に典型的なトリアルカノールモノアミンの、図16に典型的な錯化剤の化学式を示す。以上、一連の研究により、トリアルカノールモノアミンを錯化剤として用い、かつ使用量を銅塩濃度の1.2倍モル以上にすることにより、加速剤としても機能させることができ、従来考えられなかった高速化学銅めっきが実現できることが明らかにされた。

\*応じて決められる。しかしながら、いずれの温度においても本発明の浴では従来浴より10倍以上高速である。

#### 【0062】(13) 析出皮膜の物性

代表的な物性改質剤としてフェロシアン化カリウム、2, 2'-ビピリジル、通常一般的に使用されるポリエチレングリコール(中性界面活性剤、分子量2万及び2千)、及びアニオン系界面活性剤を用い、TEA 0.3M ( $r=5$ )、 $\text{pH}12.7$ の基本浴で、10cm×5cmステンレス板上に30 $\mu\text{m}$ 程度の銅皮膜を形成し、1cm巾に切断して引張り試験を行った。皮膜物性の尺度として伸び率を測定した所表4のとおりであった。なお、いずれの場合も、浴の管理は行わず、101のめっき浴に30分～40分程浸漬して皮膜を形成した。析出速度30～50 $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 、伸び率1.5～8%特に5～8%という値は良質な皮膜を短時間で形成できたことを示している。また、浴の管理や添加剤の工夫によって更に良質な皮膜を短時間で形成することも可能である。

#### 【0063】

【表4】

【0065】最後に最も典型的な析出速度結果を従来浴と共に表5に示す。トリイソプロパノールアミンを用いることで、約40倍、トリエタノールアミンを用いることで約100倍の高速化学銅めっきが可能となることが明らかである。

#### 【0066】

【表5】

表 5

	錯 化 剤	濃 度	析出速度
実施例	トリエタノールアミン	0. 18 M	110 $\mu\text{m}/\text{Hr}$
	トリスプロパノールアミン	0. 09 M	50 $\mu\text{m}/\text{Hr}$
比較例	EDTA	0. 08 M	1. 2 $\mu\text{m}/\text{Hr}$

銅塩、 $\text{CuCl}_2$  : 0. 06 M

還元剤 ホルマリン: 18 ml/l

pH (25℃) 12. 8

浴温 60℃

添加剤: フェロシアン化カリウム 20 mg/l

2, 2'-ビピリジル 10 mg/l

【0067】

【発明の効果】以上により明らかにされた如く、本発明によれば、トリアルカノールモノアミン又はその塩が銅イオンのモル濃度の1. 2倍以上に過剰に用いることによって、トリアルカノールモノアミン又はその塩が銅イオンの錯化剤としてのみならず析出加速剤として作用し、従来の化学銅めっきでは予想されない100  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上、各種添加剤を添加しても30~120  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ の極めて高速の析出速度が達成され、化学銅めっきの実用化に大きく踏み出すことが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】トリエタノールアミンの添加量と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図2】トリスプロパノールアミンの添加量と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図3】トリアルカノールモノアミン以外の錯化剤の添加量と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図4】トリエタノールアミン浴及びトリスプロパノールアミン浴の主な添加剤による析出速度の減少を示す図である。

【図5】トリエタノールアミン浴及びトリスプロパノールアミン浴の主な添加剤による析出速度の減少を示す図である。

【図6】トリエタノールアミン浴のpHと析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図7】トリエタノールアミン浴と $\text{Cu}^{++}$ 濃度と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図8】トリエタノールアミン浴のホルマリン濃度と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図9】トリエタノールアミン浴とエチレンジアミン四酢酸浴における還元剤としてホルマリンのみ添加した場合とさらに次亜リン酸ナトリウムを添加した場合の析出速度を示すグラフ図である。

【図10】トリエタノールアミン浴とエチレンジアミン四酢酸浴における還元剤としてホルマリンのみ添加した場合とさらに次亜リン酸ナトリウムを添加した場合の析出速度を示すグラフ図である。

【図11】トリエタノールアミン浴の $\text{O}_2$ 濃度と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図12】エチレンジアミン四酢酸浴にトリエタノールアミンを添加した場合の析出速度を示すグラフ図である。

【図13】トリエタノールアミン浴にいろいろな銅塩を用いた場合の析出速度を示すグラフ図である。

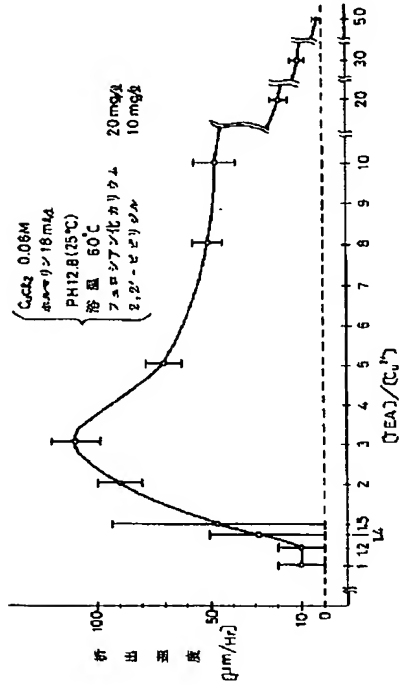
【図14】トリエタノールアミン浴の濃度と析出速度の関係を示すグラフ図である。

【図15】トリアルカノールモノアミンの構造式である。

【図16】錯化剤の化学式を示すグラフ図である。

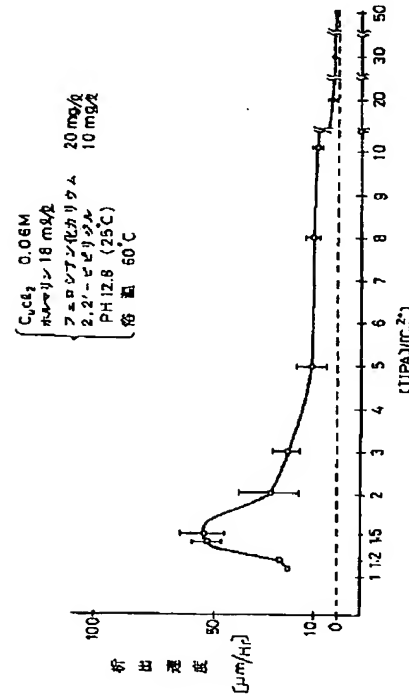
【図1】

トリエタノールアミン (TEA) の添加量と析出速度の関係



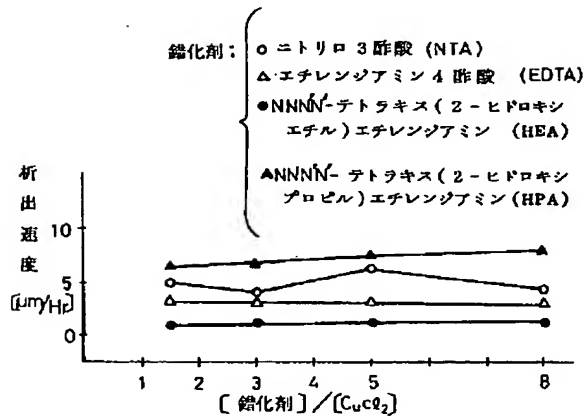
【図2】

トリイソプロパノールアミン (TIPA) の添加量と析出速度の関係



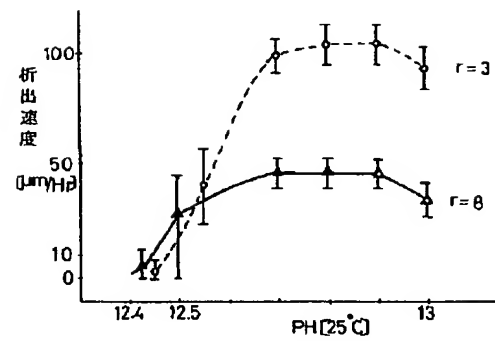
【図3】

他の錯化剤の添加と析出速度



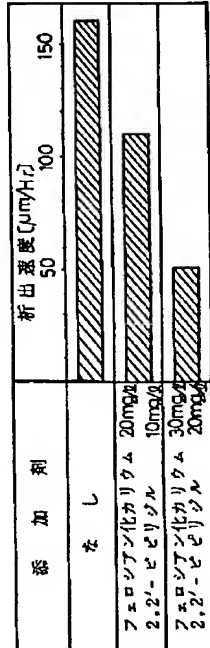
【図6】

PH と析出速度



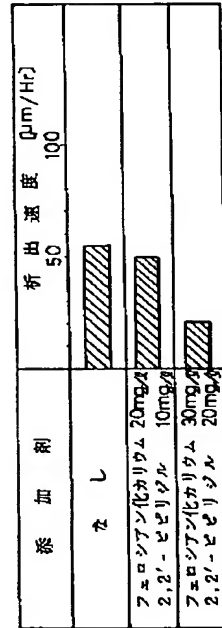
【図4】

主添加剤の添加による析出速度減少 (TEA浴)

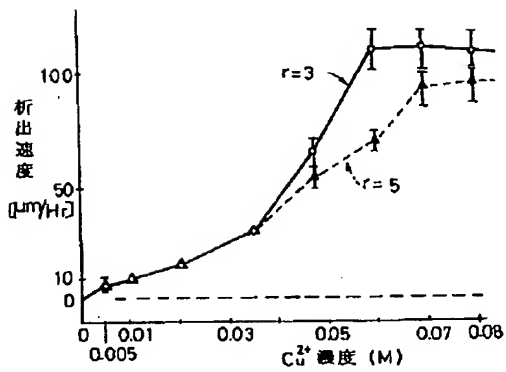


【図5】

主添加剤による析出速度減少 (TIPA浴)

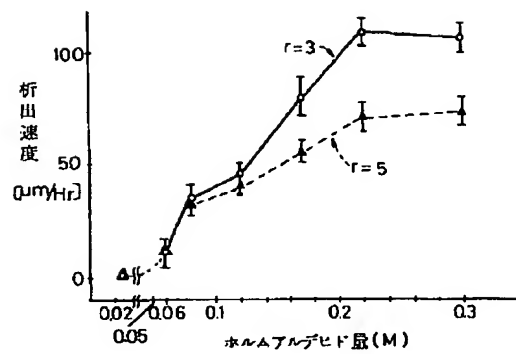


【図7】

 $\text{Cu}^{2+}$ 濃度と析出速度

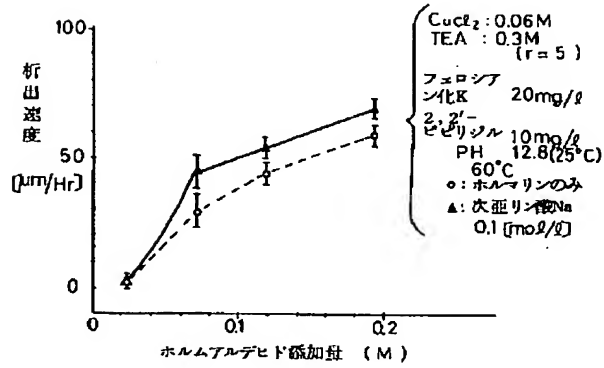
【図8】

ホルマリン濃度と析出速度



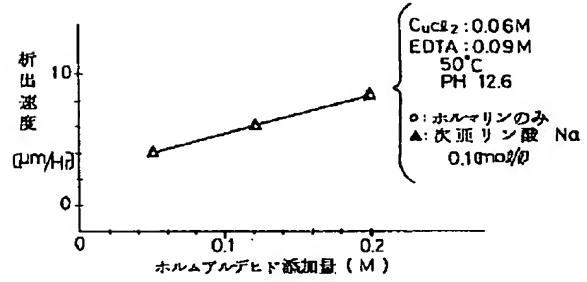
【図9】

ホルマリンに次亜リン酸を加えたときの効果 (TEA浴)

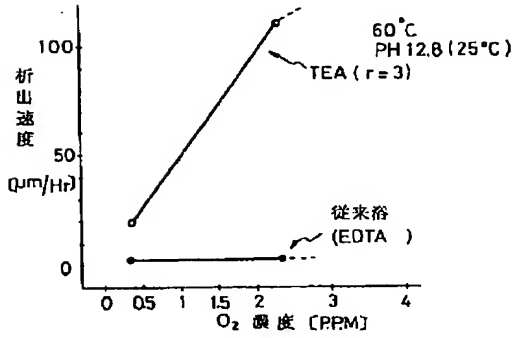


【図10】

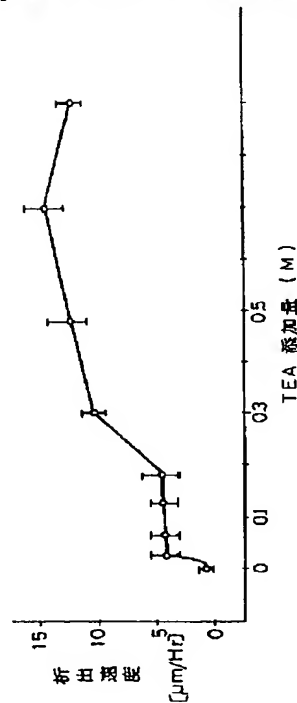
ホルマリンに次亜リン酸を加えたときの効果 (EDTA浴)



【図11】

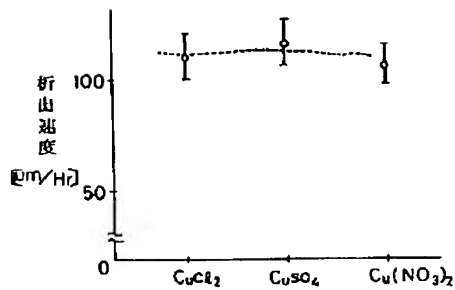
 $\text{O}_2$  濃度と析出速度

【図12】

EDTA- $\text{Cu}^{2+}$  錯イオン浴での TEA 添加効果

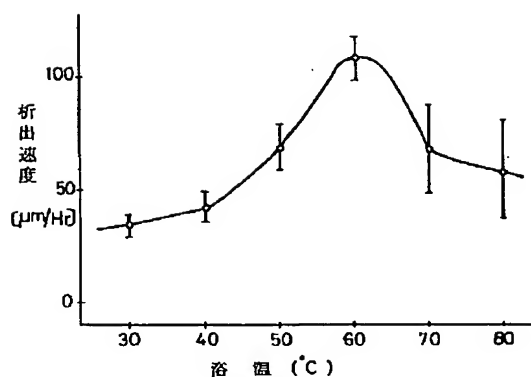
【図13】

銅塩の種類と析出速度



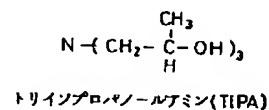
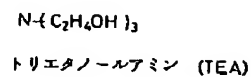
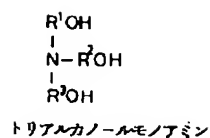
【図14】

浴温と析出速度



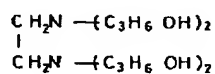
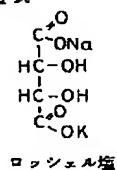
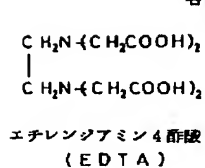
【図15】

トリアルカノールモノアミンの構造式

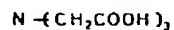


【図16】

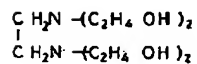
各錯化剤の構造式



NNN'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン (HPA)



ニトリロ3酢酸 (NTA)



NNN'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン (HEA)



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月22日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は、上記問題点を解決する為に、銅塩、銅イオン錯化剤、還元剤、pH調整剤を含有する化学銅めっき液において、銅イオン錯化剤かつ加速剤としてトリアルカノールモノアミン（トリスプロパノールアミン）を用いる化学銅めっき液を提供するものである。本発明はトリアルカノールモノアミンのうちトリスプロパノールアミンを用いる場合に関するものであるが、以下の説明では、便宜上、特にトリエタノールアミンを含むトリアルカノールモノアミン一般を用いる場合を参照する形で説明する。従来、化学銅めっき液に実際に用いられている錯化剤としては、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、ロッシェル塩があげられ研究対象として、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンやニトリロ三酢酸等がある。それらの錯化剤を用いた化学銅めっき析出速度は、大変おそく、通常1~2  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ である。これは、物性向上の為に添加剤を用いるので速度が落ちるのであるが、添加剤を用いない基本浴（銅塩、錯化剤、還元剤、pH調整剤、のみの浴）においてもせいぜい10  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 程度である。最近の報告で、最も速いめっき液は錯化剤としてN, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンを用い、かつ、活性剤を用いためっき液により72  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ が報告されている（特開昭59-25965号公報）。しかしながら、このめっき液についても使用できる速度は2~5  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ であると報告されている（特開昭60-159173号公報）。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】トリアルカノールモノアミンを錯化剤として実際に用いた化学銅めっき液に関する報告は殆んどない。唯一の学術文献では、トリエタノールアミンを錯化剤として用いpH13.0という高pHにおける析出速度が約1.5  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ という否定的な結果となっている。

（前出メッキ技術資料集（2）参照）。特開昭49-59042号公報ではトリエタノールアミンを用いて5~10  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ の高速めっきを実現できることが開示されている。これらの文献による結果は、我々のデータと異なるが、それはこの文献ではデータをとる範囲（特に温

度、pH、O<sub>2</sub>濃度etc）が狭すぎた為と考えられる。さらに、これらの文献はトリスプロパノールアミンについては全く何ら開示していない。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】トリアルカノールモノアミンとは下記式で表わされるモノアミンをいう。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】また、トリアルカノールモノアミンの塩とは塩酸トリスプロパノールアミン、トリスプロパノールアミンリン酸塩等が挙げられる。本発明のめっき液あるいはめっき方法で加速されるめっき速度は、従来、実際には銅イオンの錯化剤として用いられていないが、用いられたとすれば比較的速い析出速度を与えるトリアルカノールモノアミン又はその塩を単に錯化剤として作用せしめた場合と比べて、10倍以上、さらには50倍以上の析出速度が可能である。このような析出速度の向上は銅皮膜の物性膜のために添加されるフエロシアン化カリウムや2, 2'-ビビリジルのような添加剤の添加の有無にかかわらず達成される。こうして、上記のような添加剤を含まない基本浴でも100  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上、特に160  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上の析出速度、添加剤を含む浴でも30  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上、特に120  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上の析出速度を実現することが可能である。これらの析出速度は従来の典型的な高速めっき浴であるN, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン浴の場合（10  $\mu\text{m}/\text{Hr}$ ）と比べても3倍以上、さらには12倍以上の析出速度である。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【実施例】以下の実施例でも主としてトリエタノールアミンを用いてトリアルカノールモノアミンを用いる場合の各種の効果を確認しているが、その効果は本発明の係るトリスプロパノールアミンの場合にも程度の差はあるが、同様に奏せられるものである。

（1）トリエタノールアミンの性質

主要な錯化剤のCu<sup>2+</sup>と形成する錯イオンの安定度定数を表1に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】

【発明の効果】以上により明らかにされた如く、本発明によれば、トリイソプロパノールアミン又はその塩を銅\*

\*イオンのモル濃度の1.2倍以上に過剰に用いることによって、トリイソプロパノールアミン又はその塩が銅イオンの錯化剤としてのみならず析出加速剤として作用し、従来の化学銅めっきでは予想されない $50\mu\text{m}/\text{Hr}$ 以上、各種添加剤を添加しても $10\sim 50\mu\text{m}/\text{Hr}$ の極めて高速の析出速度が達成され、化学銅めっきの実用化に大きく踏み出すことが可能になった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 野本 薫

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(72)発明者 石田 信正

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(72)発明者 石川 純次

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内